Über einige neue Färbungsversuche durch Radiumstrahlung

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Anschließend an meine früheren Versuche[1] habe ich an einigen Mineralien sowie künstlichen Mineralien und analog den Mineralverbindungen zusammengesetzten chemischen Verbindungen neue Versuche ausgeführt. Diese hatten namentlich den Zweck, zu erforschen, ob das Verhalten gegenüber den Radiumstrahlen dasselbe bei Mineralien wie bei Verbindungen sei, welche dieselbe Zusammensetzung haben wie die Mineralien, welche jedoch möglichst rein waren. Es handelt sich um die Frage, welche schon des öfteren besprochen wurde, ob die Färbungen, welche Radiumstrahlen hervorbringen, durch Beimengungen erzeugt sind oder ob die Färbungsmittel in der Natur der Verbindungen selbst gelegen sind.

Es liegen darüber schon Versuche vor, welche aber nicht entscheidend waren, weil auf die Reinheit der betreffenden Präparate noch zu wenig Gewicht gelegt worden war.

Allerdings ist der Begriff der Reinheit ein sehr relativer; es ist zweifelhaft, ob wir überhaupt imstande sind, reine Stoffe herzustellen, denn da es wahrscheinlich ist, daß absolut reine Präparate nicht herstellbar sind, da die Farben vielleicht durch Beimengungen hervorgebracht werden, welche analytisch überhaupt nicht nachweisbar sind, so können wir niemals

[1] Diese Sitzungsberichte, *117*, 1282 (1908) sowie »Das Radium und die Farben«, Dresden 1910.

behaupten, daß wir imstande sind, derartig reine Präparate darzustellen. Folglich handelt es sich nur um reinere Präparate. Wenn wir jedoch imstande sind nachzuweisen, daß in diesen reineren Präparaten die Färbung in geringerem Maße als in den unreinen auftritt, so ist der Schluß gerechtfertigt, daß es wirklich Verunreinigungen sind, welche die Färbung verursachen.

Es wird daher auf diesem Wege möglich sein, der noch ungelösten Frage, ob diese Färbungen durch Beimengungen verursacht sind, näherzutreten. Dadurch wird die weitere Frage nach der Natur der Mineralfarben, welche ja auch noch der Lösung harrt, etwas geklärt werden, wenn sie vielleicht gegenwärtig auch noch als unlösbar bezeichnet werden kann.

Die Frage, ob die Färbungen durch Radiumstrahlen infolge der Beimengungen erzeugt werden, steht der zweiten Frage nahe, ob die Luminiszenz durch ultraviolette, durch Kathoden- und Radiumstrahlen, welche viele Mineralien zeigen, ebenfalls durch Beimengungen erzeugt wird.

Schon Goldstein[1] hatte vermittels Kathodenstrahlen an chemisch möglichst reinen Stoffen Färbungen hervorgebracht, aber er teilte über den Grad der Reinheit nichts mit, so daß kaum die reinsten Verbindungen vorgelegen sein dürften.

Ich habe nun Verbindungen bestrahlt, welche, soweit es eben möglich war, einen hohen Grad von Reinheit aufwiesen.

Zirkon ($ZrO_2 . SiO_2$).

Es handelte sich hier um das Mineral Zirkon ($ZrO_2 . SiO_2$). Bekanntlich verfärben sich nur die unreinen Zirkone, namentlich die geglühten Hyazinthe sehr stark durch Radiumstrahlen. R. Brauns schloß aus einem Versuch, bei welchem ein weißer Zirkon durch ein sehr schwaches Radiumpräparat nicht verfärbt wurde, daß die Verfärbung der anderen Zirkone durch Beimengungen erzeugt sei. Bei Wiederholung des Versuches mit einem starken Radiumpräparat ($^1/_2$ *g* RCl_2) erhielt ich eine deutlich violettbraune Farbe.[1]

---

[1] Sitzungsberichte der königl preuß. Akad. (1901), 222.

[2] Diese Sitzungsberichte, 1910.

Ein künstlich aus Schmelzfluß von mir hergestellter Zirkon zeigte nun nach zweimonatiger Bestrahlung mit $^1/_2$ *g* Radiumchlorid eine wenn auch schwache Verfärbung durch Radiumstrahlen. Es ergab sich eine schwache violette Färbung, vollkommen entsprechend jener Färbung, welche ich schon früher durch Radiumstrahlen bei weißem Zirkon von Pfitsch erhalten hatte.

Ein weißer Zirkon von Ceylon (richtiger farbloser Zirkon) war $2^1/_2$ Monate lang der Strahlung von $^1/_2$ *g* Radiumchlorid unterworfen worden und zeigte eine starke Braunfärbung, welche sich jedoch von der des durch Glühen entfärbten Zirkons unterschied, da die Farbe direkt schwärzlichbraun war.

Reines Zirkonoxyd (ZrO_2).

Herrn Direktor Dr. K. Peters verdanke ich ein Zirkonoxydpräparat, welches den höchsten möglichen Grad von Reinheit zeigt. Dieses Präparat zeigte nun nach zweimonatiger Bestrahlung mit demselben Präparat eine deutliche Färbung mit violettem Stich, so daß sicher eine Verfärbung eingetreten ist.

Dabei muß auch nicht vergessen werden, daß bei gleichzeitiger Bestrahlung ein Pulver stets eine viel hellere Farbennuance zeigt als das entsprechende Mineral, wie ich durch Vergleich an Quarz in Stücken und Pulver nachweisen konnte, wie es ja auch hinlänglich bekannt ist, daß überhaupt das Pulver eines farbigen Minerals vielfach heller gefärbt ist als die Krystalle oder Bruchstücke derselben Substanz.

Es läßt sich also der Schluß ziehen, daß Zirkon vielleicht doch die Färbung seiner Substanz verdankt, nicht den Beimengungen, wobei jedoch auch die Möglichkeit besteht, daß dem gereinigten Zirkonoxyd eine die Färbung hervorbringende Beimengung anhaftet.

Korund (Al_2O_3).

Bekanntlich verfärben sich die Korunde, sowohl die blauen als auch die weißen, indem sie durch Radiumbestrahlung ausnahmslos gelb werden. Um die Frage nach den Beimengungen zu lösen, wurden bestrahlt:

1. Reiner künstlicher weißer Saphir,
2. möglichst reine eisenfreie und manganfreie Tonerde.

Letztere war aus Tonerdehydrat, welche wiederholt gefällt und wieder gelöst worden war, hergestellt und mit den entsprechenden Reagentien keine Spur von Eisen oder Mangan ergeben hatte. Durch Glühen war die Tonerde in wasserfreie (Al_2O_3) umgewandelt worden.

Die Untersuchung ergab, daß der künstliche weiße Saphir nach zweimonatiger Bestrahlung einen Stich ins Gelbliche bekommen hatte, während natürliche weiße Saphire stark gelb bis braungelb werden. Dagegen war die geglühte Tonerde ganz unverändert geblieben. Dies stimmt mit einem früheren Versuch, welchen ich mit geglühtem Hydroxyd ausgeführt hatte, vollkommen überein.[1]

Nach gütiger Mitteilung des Herrn Prof. Dr. St. Meyer zeigte weder das Aluminiumoxyd noch das Kunstprodukt Phosphoreszenz mit Radium. Es ist also der Schluß gerechtfertigt, daß reine Tonerde keine Farbenänderung durch Radiumstrahlen erfährt, sondern unreine Tonerde, wie sie in den natürlichen Saphiren vorliegt. Auch die Phosporeszenz ist Beimengungen zu danken.

Steinsalz (NaCl).

Durch viele Versuche habe ich festgestellt, daß weißes (farbloses) Steinsalz durch Radiumstrahlen gelb wird. Auch ein Chlornatriumgel wurde etwas gelblich. Gewöhnliches Kochsalz wurde ebenfalls gelblich.

Ein weiterer Versuch, welchen ich mit möglichst reinem Natriumchlorid unternahm, ergab eine ziemlich deutliche Gelbfärbung, welche, wenn man berücksichtigt, daß Pulver stets geringere Färbung zeigen als Krystalle, zeigt, daß auch Chlornatrium verfärbbar ist.

Dieses Chlornatrium war durch Neutralisation von Salzsäure mit reinstem Natriumcarbonat und Abdampfen der Lösung und mehrmaligem Umkrystallisieren, also der mögliche Grad von Reinheit erhalten worden.

---

[1] Das Radium und die Farben (Dresden 1910).

Demnach kann wohl bei Chlornatrium die Färbung durch Radiumstrahlen auch in der reinen Substanz eintreten.

Fluorcalcium.

Der natürliche Flußspat zeigt bekanntlich starke Verfärbungen, welche sich besonders in der Erzeugung einer grünblauen Farbe äußern. Bereits meine früheren Untersuchungen hatten gezeigt, daß Fluorcalcium sich nicht mit Radiumstrahlen verfärbt. Ein neuerlicher Versuch, an aus reinstem Calciumcarbonat und Flußsäure hergestelltem Fluorcalcium ausgeführt, ergab nach zweimonatiger Bestrahlung mit $^1/_2\,g$ Radiumchlorid keine Färbung. Demnach ist die Farbenveränderung der Flußspate auf Beimengungen zurückzuführen und ist nicht dem Fluorcalcium eigen.

Auch Luminiszenz durch Radiumstrahlung war nach Mitteilung des Herrn Prof. St. Meyer an diesem Präparat nicht wahrzunehmen.

Spodumen ($LiAlSi_2O_6$).

Natürlicher Spodumen wird durch Radiumbestrahlung ganz schwach grünlich. Ein von Dr. E. Dittler dargestellter künstlicher Spodumen, welcher nach der genannten eine einachsige Krystallart des Lithiumaluminiummetasilicat darstellt, lila gefärbt wie der natürliche Kunzit, wurde nicht grün.

Ein farbloser, geschmolzener Kunzit war glasig erstarrt und wurde mit Radiumstrahlen durch 2 Monate bestrahlt; er zeigte einen Stich ins Grünliche.

E. Dittler und R. Ballo[1] beobachteten, daß feines Pulver von glasig erstarrtem natürlichem Spodumen, mit wenig Wasser zusammengebracht, eine momentane Violettfärbung gaben, die nach wenigen Minuten wieder verschwand. Ein Parallelversuch mit einer Lösung von Kaliumpermanganat gab eine violette Farbe, welche jedoch auch nach längerem Stehen nicht stabil war.

Das Ausgangsmaterial dieses Kunstspodumens war auf Mangan geprüft und gab ein negatives Resultat. Mangan dürfte daher nicht die Ursache der Färbung sein.

[1] Zeitschr. für anorg. Chem., *74* (1912).

Einige Versuche mit ultravioletten Strahlen.

Früher hatte hatte ich Versuche mit einer Bogenlampe gemacht. Die jetzt ausgeführten Versuche wurden mit einer Quecksilberlampe von Heräus ausgeführt; die Resultate sind nicht stets die gleichen wie früher.

Im allgemeinen sind die Verfärbungen an natürlichen, nicht mit Radium bestrahlten Mineralien mit der Quecksilberlampe doch stärker als jene mit der Bogenlampe.[1]

Die Resultate der Bestrahlung, welche durch 4 Wochen, während 8 Stunden täglich andauerte, sind folgende:

Rosenquarz von Madagaskar. Eine Farbenveränderung fand nicht statt. Dagegen wurde eine deutliche Trübung des vorher ganz durchscheinenden Steines beobachtet.

Flußspat von Derbyshire, rosa. Hier trat eine deutliche Verstärkung der Rosafarbe ein.

Flußspat von Schlaggenwald, dunkelviolett. Hier tritt im Gegensatz zu dem Flußspat von Derbyshire ein Verblassen der Farbe auf, das Endresultat ist eine hellere violette Färbung.

Topas von Brasilien, weingelb. Eine Veränderung wurde nicht beobachtet.

Baryt von Přibram, gelblich. Eine deutliche Verstärkung der Farbe ist zu beobachten; die Farbe ist schließlich deutlich braungelb.

Beryll von Sibirien, hellgelb. Im Gegensatz zu den erwähnten Fällen wurde ein Blässerwerden der Farbe beobachtet.

Saphir von Ceylon, himmelblau. Auch hier wird die Färbung schwächer und man beobachtet eine blaßblaue Farbe.

Endlich wurde noch das künstliche, aus Schmelzfluß erhaltene Lithiummetasilicat der Quecksilberlampe ausgesetzt. Hier wird die schwach violette Färbung deutlich tief violett.

Herrn Prof. Dr. St. Meyer bin ich für die Erlaubnis, die Radiumpräparate des Radiuminstituts zu benützen, zu Dank verpflichtet.

[1] C. Doelter, Diese Sitzungsberichte, *117* (1908).